

MERENTUTKIMUSLAITOKSEN JULKAISU N:o 53
HAVSFORSKNINGSINSTITUTETS SKRIFT

DIE p_H -BESTIMMUNG DES MEERWASSERS

STUDIEN ÜBER EIGENSCHAFTEN UND GEBRAUCH EINIGER
HIERFÜR GEEIGNETEN FARBENINDIKATOREN

VON
KURT BUCH



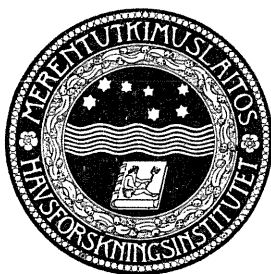
HELSINKI 1928 HELSINGFORS

MERENTUTKIMUSLAITOKSEN JULKAISU N:o 53
HAVSFORSKNINGSINSTITUTETS SKRIFT

DIE p_H -BESTIMMUNG DES MEERWASSERS

STUDIEN ÜBER EIGENSCHAFTEN UND GEBRAUCH EINIGER
HIERFÜR GEEIGNETEN FARBENINDIKATOREN

VON
KURT BUCH



HELSINKI 1928 HELSINGFORS
VALTIONEUVOSTON KIRJAPAINO — STATSRÅDETS TRYCKERI



INHALT.

	Seite
<i>I Einleitung</i>	5
<i>II Haltbarkeit von Phenolrot</i>	9
<i>III Salzfehlerbestimmungen</i>	12
1. α -Naphtolphtalein und Phenolphtalein	12
2. Phenolrot	19
<i>IV Kolorimetrierung unter Vermeidung des Kohlensäurefehlers</i>	22
<i>V Die Salzkorrektur bezogen auf salzfreie Lösungen</i>	24
<i>VI Beziehung des Salzfehlers zur Ionenaktivität</i>	26



I. Einleitung.

Die Grundlage der kolorimetrischen Methodik zur p_H -Bestimmung des Meerwassers wurde von S. P. L. SÖRENSEN¹⁾ durch seine bekannte Arbeit über Pufferlösungen und Farbenindikatoren geschaffen. Eine direkte Anpassung derselben für Meerwasseruntersuchung wurde sodann von SÖRENSEN und S. PALITZSCH²⁾ sowie von S. PALITZSCH³⁾ gegeben, deren Verfahren noch vielfach angewendet werden. PALITZSCH benutzte ursprünglich SÖRENSENS Borat-Salzsäure Puffergemische sowie Phenolphthalein und α -Naphtolphthalein als Indikator. Später wurde der Puffer durch Borax-Borsäuregemische ersetzt, deren p_H -Gebiet besser mit dem des Meerwassers übereinstimmt. Da Neutralsalze das Messergebnis beeinflussen, indem Wasser mit gleicher Wasserstoffionenkonzentration, aber verschiedenem Gehalte an Neutralsalzen eine gewisse Verschiedenheit der Indikatorfärbung aufweisen, wurden von S. P. L. SÖRENSEN und S. PALITZSCH⁴⁾ parallele elektrometrische und kolorimetrische p_H -Bestimmungen mit Meerwasser verschiedenen Salzgehaltes ausgeführt und die Salzfehlerkorrekturen für obige Indikatoren zur Anwendung sowohl mit Borax- wie Phosphatpuffern festgestellt. Für Borax-Borsäuregemische, denen der Vorschrift gemäss auch eine kleine Menge NaCl zugefügt wird, ist die Korrektur dieselbe wie für die ursprünglichen Borat-Salzsäurepuffer.

¹⁾ S. P. L. SÖRENSEN: Enzymstudien II; Biochemische Zeitschr. 21. S. 131. 1909. Ergänzung zu Enzymstudien II; Ibid. 22. S. 352. 1909.

²⁾ S. P. L. SÖRENSEN und S. PALITZSCH: Über die Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers; Biochem. Zeitschr. 24. S. 387. 1910. Meddelelser fra Carlsberg lab. 9. S. 8—33. 1910.

³⁾ S. PALITZSCH: Über die Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers; Conseil permanent international pour l'exploration de la mer. Publications de circonstance N:o 60 S. 1—27. 1911.

⁴⁾ S. P. L. SÖRENSEN und S. PALITZSCH: Über den »Salzfehler« bei der kolorimetrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers; Biochem. Zeitschr. 51. S. 307—13. 1913.

Späterhin wurde von MC. CLENDON ¹⁾ o-Chresol-Sulphonphtalein oder Chresolrot als geeigneter Meerwasser-Indikator eingeführt, dessen Umschlag zwischen $p_H = 7.2$ und 8.8 liegt, und ist dieser Farbstoff für Ozeanwasser vielleicht gegenwärtig als der beste Indikator anzusehen. Er umfasst ziemlich den ganzen p_H -Bereich der im Ozeanwasser vorkommen kann, und hat vor Naphtolphtalein und Phenolphtalein nach Untersuchungen u. a. von W. R. G. ATKINS ²⁾ den grossen Vorteil sehr langer Haltbarkeit. Man braucht mit diesem Indikator nicht wie mit den älteren auf den Terminfahrten für jede Untersuchungsstation eine neue Indikator-Pufferserie auszumessen, sondern kann sie für die ganze Reise, auch wenn dieselbe mehrere Monate dauert, ein für alle Mal fertig stellen. Für salzärmeres Wasser, wie dieses im Ostseebecken vorkommt, streckt sich das p_H -Gebiet dieses Indikators nicht genügend weit ins saure Gebiet, da hier p_H -Werte bis ca 6.8 beobachtet worden sind. Auch der ältere Indikator Naphtolphtalein war in dieser Hinsicht nicht ganz zufriedenstellend. Überhaupt kann man im Ostseebecken nicht mit einem einzigen Indikator auskommen, weil der p_H -Bereich hier verhältnismässig weit ist. Die Verhältnisse sind hier sehr viel mannigfaltiger als im Ozean gestaltet. Auf den Terminfahrten kommt es vielfach vor, dass man bei einer Station von der Oberfläche bis zum Boden eine kontinuierliche p_H -Skala von 8.30 bis 6.80 durchläuft. Mitunter sind auch noch alkalischere Werte als 8.30 gefunden worden.

Die neueren Indikatorverfahren ohne Puffer haben bei der Meerwasseruntersuchung erst vor Kurzem Eingang gefunden. Von mir angestellte Versuche mit MICHAELIS ³⁾ Nitrophenolserie und dem von ihm eingeführten Komparator ergeben nicht genügende Genauigkeit. Besonders bietet das Arbeiten des Nachts, bei künstlicher Beleuchtung, Schwierigkeiten. Die beste Anordnung scheint mir die von GILLESPIE ⁴⁾ beschriebene zu sein, wo mit einer kontinuierlichen Farbenskala gearbeitet wird; ebenso, wie mit ARRHENIUS-BJERRUMS ⁵⁾

¹⁾ MC CLENDON J. V. The standardization of a new colorimetric method for the determination of the hydrogen ion concentration etc. of sea water; Journ. Biol. Chem. 30. S. 265—88. Siehe auch J. M. KOLTHOFF: Der Gebrauch von Farbenindikatoren 2 Aufl. Berlin Julius Springer 1923, S. 145.

²⁾ W. R. G. ATKINS: The Hydrogen ion concentration of Sea waters etc. P. II Journ. Marine Biol. Assoc. XIII. P. 94. 1923—25.

³⁾ L. MICHAELIS u. A. GYEMANT, Biochemische Zeitschr. 109. S. 165. 1920. L. MICHAELIS u. R. KRÜGER, Ibid. 119. S. 307. 1921.

⁴⁾ Zit. in W. MANSFIELD CLARKS Lehrbuch: »The Determination of hydrogen ions». Sec ed. Baltimore 1923 S. 69.

⁵⁾ Zit. u. a. in E. MISLOWITZERS Lehrb.: »Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten»; Berlin 1928 S. 337.

Keil-Apparat. Von beiden Typen gibt es zur Zeit für das Arbeiten an Bord geeignete Apparate im Handel. Das wichtigste bei diesen Verfahren ist, ausser der Wahl des zweckmässigsten Indikators, die richtige Feststellung des Salzfehlers. Was die Indikatoren betrifft, so können hier nur solche in Frage kommen, die entweder einfarbig sind, wie Phenolphthalein, oder auch zweifarbig, bei denen aber die Farbe bei Übergang von sauer in alkalisch ohne Auftreten von anderen Nuancen, eine reine Mischfarbe der alkalischen und sauren Molekylgattung ist. Dieses ist z. B. *nicht* der Fall mit α -Naphtolphthalein, welches in Wasser-Alkohollösung von der Konzentration, die bei den Pufferserien gebraucht wird, kaum merklich rötlich, in einer Pufferlösung von etwa $p_H = 7$ deutlich braunrot, in alkalischer Lösung tiefblau ist. Der Indikator ist, wie KOLTHOFF¹⁾ bemerkt, wahrscheinlich eine zweibasische Säure. Die schwach rötliche Farbe käme demnach der freien undissoziierten Säure zu, die in reinem Wasser fast unlöslich ist, die rotbraune Farbe in der Nähe des Neutralpunktes dem primären und die blaue dem sekundären Ion. Die graugrünen Farbennuancen zwischen $p_H = 7$ —8 wären Mischfarben von denen des primären und sekundären Ions. Für das Verfahren *ohne Pufferlösungen* ist dieser Indikator also *weniger geeignet*. Optisch einfacher gestaltet und sich durchaus wie eine einbasische Säure verhaltend ist das erwähnte Chresolrot, welches demgemäss auch bei den Verfahren ohne Puffern Verwendung gefunden hat.

Ähnlich wie dieser Farbstoff verhält sich das Phenolsulphonphthalein, oder Phenolrot, dessen optische Eigenschaften, sowohl wie die des Naphtolphthaleins von mir schon früher spektrophotometrisch untersucht worden sind.²⁾ Das Umschlaggebiet des Phenolrots stimmt besser mit dem p_H -Bereich des Ostseebeckens überein als Chresolrot. Leider sind nur die Farbenübergänge desselben in der Nähe der alkalischen Grenze, wo das Rot dominiert, etwas unscharf. Man bekommt hier distinktere Differenzen mit Phenolphthalein. Im sauren Gebiet hingegen ist der Indikator durchaus zufriedenstellend, bedeutend schärfer als Naphtolphthalein. Um die Zweckmässigkeit des Indikators für Meerwassermessungen zu prüfen, wurde derselbe noch einer näheren Untersuchung unterzogen, besonders in bezug auf Haltbarkeit und Neutralsalzbeeinflussung. Auch wurden Versuche angestellt mit Zutat von anderen Farbstoffen, um womöglich distinktere Farben-

¹⁾ J. M. KOLTHOFF: Der Gebrauch von Farbenindikatoren Berlin 1923 2. Aufl. S. 76.

²⁾ KURT BUCH: Spektrophotometrische Untersuchungen von Farbenindikatoren, Societas Scientiarum Fennica, Commentationes Phys. Mathem. II, S. 29. 1926.

übergänge im alkalischen Gebiet zu erlangen. Letztere ergaben, dass ein Zusatz von etwas Blau die Schärfe bedeutend erhöht. Es wird hierdurch das schwache Gelb der Indikatorsäure fast vollständig kompensiert und der zweifarbige Indikator in einen so gut wie einfarbigen verwandelt. Die Intensitätsveränderungen des letzteren scheinen fürs Auge leichter wahrnehmbar zu sein, als die Änderung der Farbennuance des zweifarbigen. Andererseits verschlechtert der Blauzusatz naturgemäss die Schärfe im sauren Gebiet, wo die gelbe Farbe der Indikatorsäure dominiert. Die Anwendung von zwei Puffer-Indikatorserien konnte also nicht umgangen werden. In der Praxis wurden dann eine saurere Serie von 6.80—7.90 ohne Blauzusatz und eine alkalischere von 7.75—8.30 mit Blauzusatz benutzt. Ohne Blauzusatz waren p_H -Werte von etwa 8.10 schon schwer messbar. Als Blauzusatz wurde Bromthymolblau benutzt, das zwar auch ein zweifarbiger Indikator ist, aber in dem hier in Rede stehenden p_H -Gebiet fast rein blau ist, weshalb auch eine besondere Neutralsalzbeflussung dieses Farbstoffes nicht zu befürchten ist. Dieses bedingt immerhin eine grössere Einheitlichkeit der Messung, als wenn zwei verschiedene Indikatoren mit verschiedenen Salzfehlerkorrekturen angewandt werden müssen. Die Gebrauchslösung des Indikators enthielt 0.4 g/l Indikatorsalz, zubereitet nach den Angaben in CLARKS ¹⁾ Lehrbuch. Die Lösung mit Blauzusatz enthielt auf 20 cm³ Phenolrot 2.5 cm³ Bromthymolblau von derselben Stärke wie ersteres.

¹⁾ Loc. cit. S. 80.

II. Haltbarkeit von Phenolrot.

Die Untersuchungen über die Haltbarkeit des Indikators wurde, wie bei der früheren Untersuchung, mit dem Spektrophotometer bewerkstelligt. Dieselben ergaben zunächst, dass der Indikator in alkoholischer oder Wasserlösung, also in Lösung, wo die freie Säure zugegen ist, sehr *unhaltbar* ist. Mit dem Spektrophotometer kann man schon nach einem Tage Veränderung wahrnehmen; nach zehn Tagen ist der Indikator, wie aus folgendem Diagramm (Fig. 1) ergeht, fast zur Hälfte zersetzt. Das Diagramm stellt die Lichtabsorptionskurve für die Wellenlänge $551\text{ }\mu\mu$ einer Serie von mit Phenolrot (0.008 g/l) versehenen Boraxpufferlösungen in Abhängigkeit zu p_H dar. Die Ordinatenwerte geben die Differenzen der Extinktionskoeffizienten $\varepsilon - \varepsilon_0$ der Pufferlösungen mit und ohne Indikator an. Die Kurve I wurde erhalten mit unmittelbar nach der Zubereitung des Indikators hergestellten Pufferindikatorlösungen, Kurve II mit Pufferlösungen, versetzt mit dem 10 Tage alten Indikator. Da die Messung bei dem Wellenlängengebiet des Absorptionsmaximums des Indikatorsalzes geschah, welches in saurer Lösung natürlich nur in geringer Konzentration zugegen ist, und die freie Indikatorsäure dieses Licht fast gar nicht absorbiert, bedeutet der Abfall im alkalischen und *Anstieg* im sauren Gebiet, dass der Indikator zum grossen Teil in einen *anderen Farbstoff* übergegangen ist, der *nicht* als Indikator wirkt. Die Totalfarbe des anderen Farbstoffes kann nicht sehr von dem des Indikators verschieden sein, da man bei okulärem Vergleich von frischzubereitetem mit älterem Indikator

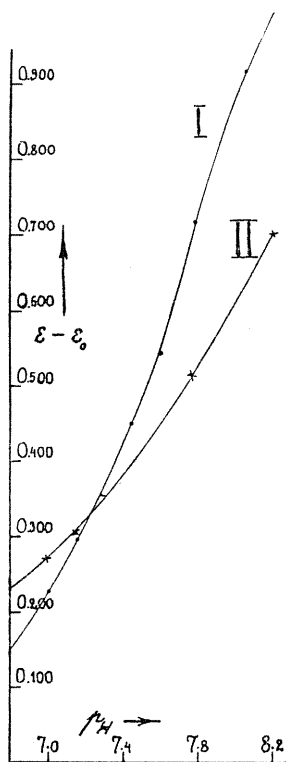


Fig. 1.

kaum einen Farbenunterschied bemerkt, und auch die Farbstärke mit der Zeit nur wenig abnimmt.

Ganz anders verhält sich hingegen das Indikatorsalz, welches zubereitet durch Auflösung des Farbstoffes in Wasser unter Zusatz der berechneten Menge NaOH, sich monatelang *vollkommen unverändert* hält.

Über die Haltbarkeit von Phenolrot in *Pufferlösungen*, wo ja, besonders in den sauren, der Indikator zum Teil als Säure zugegen ist, wurden folgende Versuche angestellt. Es wurden einige Borax-Borsäurepufferlösungen hergestellt, mit Indikator ¹⁾ versetzt und von Zeit zu Zeit spektrophotometriert. Die erste Messung geschah kurz nach Herstellung, die folgenden in Zeitintervallen von ungefähr einem Monat. Die Proben waren in Flaschen von weissem Glase bei Zimmertemperatur (ca 18°) unbedeckt, jedoch ohne Zutritt von direktem Sonnenlicht aufbewahrt. Die Tabelle I a enthält die erhaltenen Resultate. Wie man sieht, hat sich der Indikator in den zwei ersten Monaten nicht im geringsten geändert. Nach drei Monaten finden wir für die Puffergemische 1.0 und 3.5 eine geringfügige Abnahme, die jedoch innerhalb der Versuchsfehler liegt und kolorimetrisch nicht wahrnehmbar ist. Immerhin könnte sie ja auch ein Zeichen beginnenden Zerfalls sein, obwohl man dann zuerst eine Zersetzung der sauersten Lösung erwarten würde. Die Serie b) enthält die Lichtabsorptionswerte einiger Puffer-Indikatorlösungen, die im Sommer 1927 auf der Terminfahrt angewandt wurden. Die erste Spektrophotometrierung geschah kurz vor Antritt der Fahrt am 30. Juni. Nach Beendigung derselben am 30. Juli wurden die Lösungen kolorimetrisch mit frisch gemischten verglichen und konnte dann noch keine Veränderung wahrgenommen werden. Die ca 3 Wochen später, also ca 7 Wochen nach der Herstellung vorgenommene Spektrophotometrierung ergab nun eine beginnende Zersetzung, die am grössten für die sauerste Lösung war, Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass diese Lösungen die ganze Zeit unbedeckt im Schiffslaboratorium der heissen Julisonne ausgesetzt standen. (Die Temperatur im Raume stieg im Laufe des Tages öfters zu 25 bis 30°).

Die Versuche ergaben also, dass Boraxpuffer mit Phenolrot sich wenigstens 3 Monate unverändert halten, wenn man sie bei Nichtbenutzen im dunklen und kühlen Ort aufbewahrt. Auf Seefahrten ist es wohl am vorsichtigsten nicht mehr als einen Monat alte Dauerlösungen anzuwenden.

¹⁾ Präparat der chem. Fabrik Kahlbaum, Berlin.

Tabelle 1 (a).

Borax- Borsäure- Gemische	p_H	Extinkt. $\varepsilon - \varepsilon_0$ für 551 $\mu\mu$. Indik. konz. 0.008 g/l. Lösungen zubereitet 8. III. 1928. Lösungen gemessen:			
		12. III	5. IV	5. V	14. VI
0.3	6.77	0.119	0.121	0.121	0.120
1.0	7.36	0.383	0.379	0.379	0.374
3.5	8.20	1.03	1.02	1.025	1.007

Tabelle 1 (b).

p_H des Boraxpuf- fers	Zubereit. 30. VI 27 Messung:		Abnahme d. Extinkt. in %
	30. VI	20. VIII	
8.05	0.916	0.898	2.0
7.60	0.544	0.514	5.8
7.15	0.299	0.245	18.1
6.80	0.149	0.112	25.3

III. Salzfehlerbestimmungen.

1. Die oben angeführten Farbenindikatoren sind verschiedenerseits auf Neutralsalzempfindlichkeit untersucht worden. In Bezug auf Seesalz wurde Naphtolphtalein und Phenolphtalein, wie oben erwähnt, von S. P. L. SÖRENSEN und S. PALITZSCH¹⁾ für verschiedene Salzgehalte untersucht. MC. CLENDON²⁾ bestimmte die Salzgehaltbeeinflussung des Ozeanwassers für Chresolrot. Der Salzfehler des Phenolrots wurde von J. M. KOLTHOFF³⁾ in Bezug auf NaCl untersucht und ausserdem von BRIGCHTMAN, BEACHEM und ACREE⁴⁾. Die Angaben in Bezug auf letzteren Indikator stimmen mit einander nicht überein und sind für die praktische Anwendung des Indikators ungenügend, weshalb eine Serie Salzfehlerbestimmungen mit Meerwasserproben verschiedenen Salzgehaltes und diesem Indikator in Gang gesetzt wurden.

Schon vor diesen Versuchen hatte ich mich veranlasst gesehen auch die Salzfehler des **Naphtolphtaleins** und **Phenolphtaleins** einer erneuerten Prüfung zu unterziehen. Letztere wurde wie bei S. P. L. SÖRENSEN und S. PALITZSCH durch parallele optische und elektrometrische p_H -Bestimmungen bewerkstelligt, wobei aber der *kolorimetrische* Farbenvergleich des mit Indikator versehenen Untersuchungswassers mit der in gleicher Weise behandelten Pufferreihe durch *spektrophotometrische* Lichtabsorptionsmessung ersetzt wurde.⁵⁾ Diese wurde so ausgeführt, dass zuerst die Lichtabsorptio-

¹⁾ Loc. cit. Siehe Seite 5.

²⁾ Loc. cit. » » 6.

³⁾ J. M. KOLTHOFF: Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel Bd 41 S. 114. 1921. Ref. J. M. KOLTHOFF: Der Gebrauch von Farbenindikatoren: Loc. cit. S. 145.

⁴⁾ Journ. of bacteriol. Bd. 5 S. 169 1920. Ref: J. M. KOLTHOFFs oben erwähntes Buch S. 145.

⁵⁾ Vergleich hierüber auch K. BUCH: Über die Alkalinität, Wasserstoffionenkonzentration, Kohlensäure etc. im Wasser der Finnland umgebenden Meere, Societas Scientiarum Fennica: Finnländische hydrographisch biologische Untersuchungen N:o 14 S. 35. 1917

nen einer mit Indikator versehenen Pufferserie in Bezug auf eine bestimmte optimale Wellenlänge und sodann die Untersuchungsprobe, versehen mit demselben Indikator in derselben Menge und unter sonst genau gleichen Bedingungen gemessen wurde. Für die Pufferserie wurde eine Extinktions — p_H -Kurve entworfen und das p_H der Untersuchungsprobe letzterer graphisch entnommen. Die Differenz dieses und des elektrometrisch bestimmten Wertes ist die Salzkorrektur, gültig nur bei Anwendung desselben Puffers. Da der Gehalt an freier Kohlensäure besonders bei der elektrometrischen Bestimmung Schwierigkeiten bereitet, wurden die Proben nach SÖRENSEN und PALITZSCH vorbehandelt, indem jeder Probe eine der Titrationsalkalinität derselben entsprechende Menge HCl in geringem Überschuss zugesetzt wurde, worauf die Kohlensäure ausgekocht, und die Probe sodann mit einer geringen Menge Puffer stabilisiert wurde. Die zugesetzte Puffermenge erhöhte den Salzgehalt um ca. 0.2 ‰ .

Für die elektrometrischen Messungen wurden Hasselbalch-Elektroden benutzt, die auf einem Schüttelapparat aufmontiert waren. Zur Messung gelangten stets zwei bis drei Elektroden gleichzeitig. Die Flüssigkeit im Gefäß wurde drei bis vier Mal erneuert. Die Einfüllung geschah unter Anordnungen zur Vermeidung von Berührung mit der äusseren Luft. Der Wasserstoff, elektrolytisch entwickelt, wurde $\frac{1}{2}$ Stunde durch die Elektrodengefässe geleitet. Die eventuellen Sauerstoffreste wurden bei den ersten Versuchsreihen mit Pd-Asbest, bei den letzten mit alkalischer Pyrogallollösung zurückgehalten und der Wasserstoff vor Eintritt in die Elektrodengefässe mit dest. Wasser gewaschen. Die Messanordnungen im übrigen waren: doppelter Rheostatensatz, Kapillarelektrometer, Weston-Normalelement. Als Normalelektrode wurde bei den älteren Versuchen (1924 u. 1925) die gesättigte Kalomelektrode, später die 0.1 n-Elektrode, benutzt. Die Normalelektrode wurde kontrolliert durch Messung der EMK von bekannten Puffern, wozu Standart-Azetat und Phosphatpuffer 5.0 benutzt wurden. Auch wurden diese gegen einander kontrolliert.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden stets bezogen auf dieselbe Messflüssigkeit ohne Indikator, wodurch die Eigenabsorption der Flüssigkeit eliminiert wurde.

Die ersten hier angeführten Messungen sind schon 1924 ausgeführt. Die Messungen mit Naphtolphtalein ergaben für Wasser von 35 ‰ eine gute Übereinstimmung des erhaltenen Salzkorrektions-

wertes mit SÖRENSEN und PALITZSCH. Für niedrigere Salzgehalte wurden doch Abweichungen erhalten, die mich veranlassten eine neue Versuchsreihe in Gang zu setzen, die aber mit meiner ersten Reihe wieder vortrefflich übereinstimmte, gegenüber denen der obigen Forscher jedoch genau dieselben Unstimmigkeiten aufwies wie die erste. Schliesslich wurde noch 1927 mit Naphtolphtalein und Borax-puffern eine dritte Reihe Messungen angestellt mit besonders sorgfältigen Massregeln zur Vermeidung von CO_2 -Austausch mit der Atmosphäre, sowie in Betreff der elektrometrischen Messungen: Anwendung der gleichen Messanordnung wie obige Forscher und Anordnungen zur Konstanthaltung der Temperatur, indem die Elektrometrische Apparatur in einem Raume aufgestellt war, wo die Temperatur während eines Vormittags nicht mehr als 0.2° variierte. Die Abmessung von Wasser und Indikator zur Spektrophotometrierung geschah so, dass das Wasser in den Messkolben (100 cm^3) durch ein bis zum Boden ragendes Rohr hinein- und durch ein oben mündendes hinaustrat, und zwei bis drei Kolbenvolumina durchgelassen wurden, so dass angenommen werden konnte, dass das letzte Wasser nicht in Berührung mit Luft gewesen war. Hierauf wurde der Indikator hinzupipettiert, und das Wasser unter denselben Kautelen ins Spektrophotometerrohr getan. Die Resultate dieser Reihe wichen jedoch auch höchst unbedeutend von denen der ersten ab, von deren Richtigkeit ich mich demnach überzeugt ansehen muss.

Sämtliche Messungen sind in den folgenden Tabellen 2, 3 und 4 zusammengestellt. Dieselben enthalten: den Salzgehalt der untersuchten Wasserproben in Promille; für die elektrometrischen Messungen: die Millivoltzahl, Messtemperatur und p_{H} ; für die spektrophotometrischen: die Differenzen $\varepsilon - \varepsilon_0$ der Extinktionswerte der indikatorgefärbten Lösungen und der Lösungsmittel ohne Indikator — also die Extinktionen des Indikators — sodann die der Pufferkurve entnommenen p_{H} -Werte und schliesslich die Differenz dieser und der elektrometrischen p_{H} -Werte als Salzkorrektion. Naphtolphtalein wurde bei der Wellenlänge $660 \mu\mu$ und Phenolphtalein bei $551 \mu\mu$ gemessen.

*Tabelle 2. Naphtholphthalein bezogen auf Borax- und Phosphatpuffer.
Messungen 1924—25 (Gesättigte KCl-Kalomelektrode).*

S $\frac{\text{g}}{100}$	Elektrometr. p_{H} -Best.			Spektrophotom. Best.				
	EMK Millivolt	t°	p_{H}	$\varepsilon - \varepsilon_0$ 660 $\mu\mu$	Borax		Phosphat	
					p_{H}	Salz- korr.	p_{H}	Salz- korr.
35.0	718.0	19.0	8.09	0.294	8.31	—0.22	8.24	—0.15
	701.0	19.0	7.80	0.216	8.02	—0.22	7.95	—0.15
	680.0	18.5	7.44	0.112	7.62	—0.18	7.56	—0.12
	671.0	19.0	7.28	0.0745	7.45	—0.17	7.39	—0.11
	648.5	18.5	6.89	0.0262	7.11	—0.22	7.04	—0.15
	650.0	19.0	6.92	0.0271	7.12	—0.20	7.05	—0.13
	Mittel				—0.201		—0.135	
14.6	715.0	19.6	8.03	0.265	8.20	—0.17	8.13	—0.10
	714.5	19.6	8.02			—0.18		—0.11
	Mittel				—0.175		—0.105	
9.2	701.0	19.6	7.79	0.201	7.96	—0.17	7.90	—0.11
	702.5	19.6	7.82			—0.14		—0.08
	696.3	19.7	7.71	0.111	7.84	—0.13	7.79	—0.08
	Mittel				—0.147		—0.090	
6.0	702.3	20.0	7.81	0.193	7.93	—0.12	7.87	—0.06
	702.3	20.0	7.81			—0.12		—0.06
	678.8	20.0	7.40	0.090	7.52	—0.12		—0.07
	Mittel				—0.120		—0.063	
3.5	710.7	18.8	7.965	0.225	8.05	—0.08	7.99	—0.025
	710.5	18.8	7.96			—0.08		—0.03
	699.5	18.7	7.77	0.172	7.85	—0.08	7.80	—0.03
	700.0	18.7	7.78			—0.07		—0.02
	Mittel				—0.078		—0.026	
1.8	706.3	19.0	7.89	0.184	7.90	—0.01	7.84	+0.05
	705.5	19.0	7.875			—0.025		+0.035
	Mittel				—0.017		+0.0425	
0.2	714.5	19.2	8.03	0.199	7.96	+0.07	7.90	+0.13
	715.5	19.2	8.05			+0.09		+0.15
	716.0	19.0	8.06			+0.10		+0.16
	715.0	19.0	8.04			+0.08		+0.14
	Mittel				+0.085		+0.145	

Tabelle 3. Phenolphthalein bezogen auf Boraxpuffer. (Gesättigte KCl-Kalomelelektrode.)

S $\frac{0}{100}$	Elektrometr. p_H -Best.			Spektrophotom. Best.		
	EMK Millivolt	t°	p_H	$\varepsilon - \varepsilon_0$ 551 $\mu\mu$	p_H	Salz- korr.
35.0	734.7	20.8	8.35	0.139	8.57	—0.22
	761.5	19.0	8.84	0.547	9.035	—0.195
14.6	748.5	20.6	8.59	0.243	8.73	—0.14
	748.5	20.6	8.59			
9.2	755.4	19.0	8.73	0.350	8.85	—0.12
	755.7	19.0	8.74			
	755.3	19.2	8.73			
6.0	770.5	20.1	8.98	0.616	9.07	—0.09
	770.3	20.1	8.98			
3.5	750.0	21.0	8.61	0.150	8.59	+0.01
	749.2	21.0	8.59			
1.8	753.2	20.2	8.68	0.193	8.66	+0.02
	753.2	20.2	8.68			
	754.2	20.0	8.70	0.189	8.655	+0.045
	754.0	20.0	8.70			
0.2	747.0	20.0	8.57	0.0812	8.43	—0.145
	747.5	20.0	8.58			
	752.3	20.4	8.66	0.142	8.575	+0.09
	753.0	20.4	8.67			

Tabelle 4. Naphtolphthalein bezogen auf Boraxpuffer.
Messungen 1927. (0.1 n KCl-Kalomelelektrode.)

S $\frac{0}{100}$	Elektrometr. p_H -Best.			Spektrophotom. Best.		
	EMK Millivolt	t°	p_H	$\varepsilon - \varepsilon_0$ 660 $\mu\mu$	p_H	Salz- korr.
35.0	780.6	19.3	7.635	0.1766	7.83	
	779.8	19.3	7.622	0.1743	7.82	
	Mittel:		7.629		7.825	—0.20
14.6	780.6	19.1	7.641	0.1791	7.84	—0.20
9.2	781.4	19.7	7.641	0.1774	7.83	
	781.3	19.7	7.640	0.1726	7.81	
	781.6	19.7	7.645			
	Mittel:		7.642		7.82	
6.0	792.2	19.2	7.838	0.2047	7.94	—0.11
	792.4	19.2	7.841			
	790.8	19.2	7.814			
	Mittel:		7.831			
3.5	789.6	19.3	7.791	0.1802	7.85	—0.06
	789.8	19.3	7.794			
	Mittel:		7.793			
0.2	796.5	19.2	7.912	0.1749	7.82	—0.09
	795.8	19.2	7.900			
	Mittel:		7.906			

Die Resultate der Tabellen sind graphisch in den Fig. 2, 3 und 4 dargestellt, die auch die entsprechenden Kurven von SÖRENSEN und PALITZSCH enthalten.

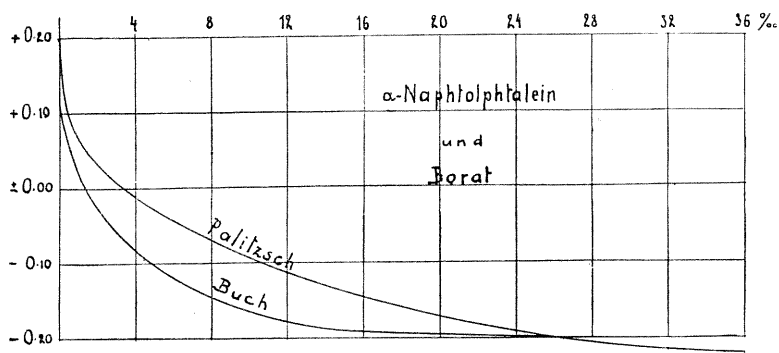


Fig. 2.

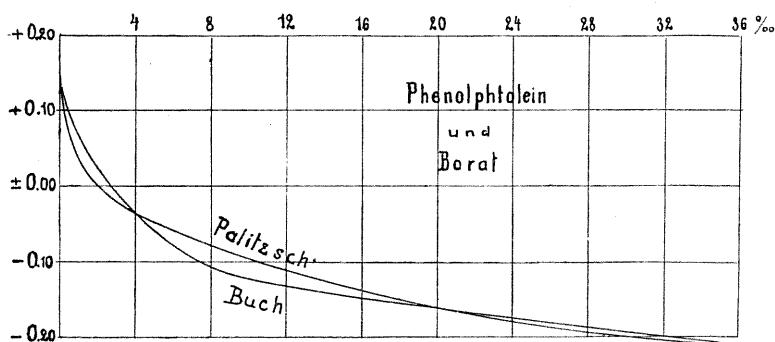


Fig. 3.

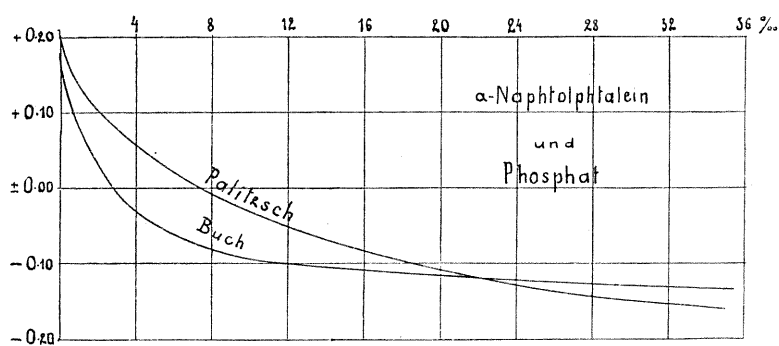


Fig. 4.

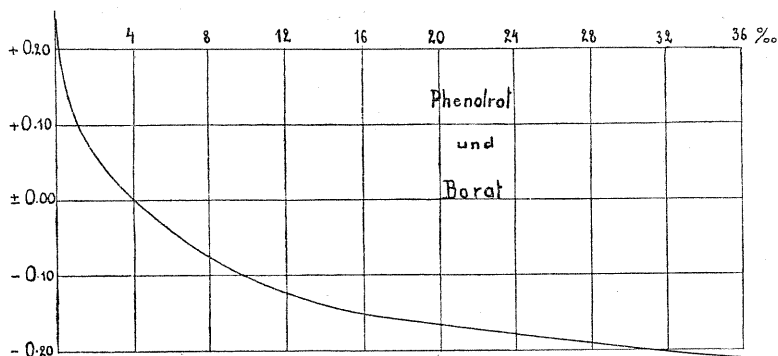


Fig. 5.

Vergleichen wir SÖRENSENS und PALITZSCH' Messungen von Phenolphthalein mit meinen, so finden wir die Differenzen so gering, dass man die Resultate wohl als identisch ansehen kann. Für Naphtolphthalein ist gute Übereinstimmung, dagegen nur für 35 ‰ Wasser vorhanden. Die Abweichungen können nicht dem Umstande zugeschrieben werden, dass die optische Bestimmung in dem einen Falle kolorimetrisch, also unter Vergleich der Totalfarben, im zweiten Falle spektrophotometrisch unter Vergleich der Lichtabsorption eines sehr geringen Wellenlängengebietes geschahen, denn vergleichende p_H -Bestimmungen an einigen Wasserproben von niedrigem Salzgehalt (3—6 ‰) mit diesen beiden Verfahren gaben fast identische Resultate, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Tabelle 5.

p_H -Bestimmungen			p_H -Bestimmungen		
Kolorim.	Spektrophot.	Differenz	Kolorim.	Spektrophot.	Differenz
7.34	7.38	—0.04	8.03	8.09	—0.06
7.45	7.45	±0.00	8.06	8.07	—0.01
7.45	7.47	—0.02	7.91	7.92	—0.01
7.70	7.71	—0.01	7.91	7.93	—0.02
7.94	7.96	—0.02	7.73	7.74	—0.01
7.89	7.94	—0.05	7.75	7.75	±0.00
7.85	7.80	+0.05	7.83	7.83	±0.00
7.49	7.54	—0.05	8.15	8.10	+0.05
7.85	7.86	—0.01	8.06	8.05	+0.01
7.76	7.77	—0.01	7.96	7.95	+0.01
7.86	7.86	±0.00	8.01	8.06	—0.05
7.89	7.89	±0.00	8.05	8.10	—0.05
7.83	7.86	—0.03	8.12	8.16	—0.04
7.69	7.70	—0.01	—	—	—

Von den angeführten 27 Messungen differieren 1 Paar mit 0.06, 5 Paar mit 0.05, 2 Paar mit je 0.04 und 0.03, die übrigen 0.00—0.02 p_H -Einheiten. Die mittlere Differenz beträgt 0.014 p_H -Einheiten, mit dem höheren also alkalischeren Werte für diespektrophotometrische Messung. Da ich bei der optischen Messung im Verhältnis zu der elektrometrischen alkalischere Werte als die genannten Forscher erhalten habe, denke ich mir die Möglichkeit, dass die Resultate ihrer kolorimetrischen Messungen durch Absorption von CO_2 aus der Luft beeinflusst wurden.

Ein in angeführter Weise präpariertes Wasser ist, wenngleich ein wenig gepuffert, doch äusserst CO_2 -empfindlich, bedeutend empfindlicher als ein Naturwasser, dass ja stets einen eigenen Kohlendruck hat, und unter Umständen auch bei den in den Messungen vorhandenen p_H -Lagen auch CO_2 abgeben kann. In ein Paar hier nicht angeführten parallelen elektrometrischen und kolorimetrischen Versuchen, welche letztere ohne besondere CO_2 -Vorsichtsmassregeln bewerkstelligt wurden, erhielt ich auch Werte, die sich mehr denen der genannten Forscher näherten. Ist diese Erklärung nun richtig, so würde ich aber auch die Übereinstimmung der Resultate mit Phenolphthalein nicht ohne weiteres als Kriterium der Richtigkeit derselben ansehen. Da die Phenolphthaleinmessungen mit alkalischerem Wasser als die Naphtolphthaleinmessungen ausgeführt wurden, ist es eher wahrscheinlich, dass die Resultate beider etwas durch Kohlensäureaufnahme beeinflusst sind. Denn, obgleich die Manipulationen für die Spektrophotometrierung an und für sich besser den Zutritt der Luftkohlensäure ausschalten als die bei der Kolorimetrierung, so geschahen meine älteren Phenolphthaleinmessungen 1924 u. 1925 nicht unter besonderen Massregeln in dieser Hinsicht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die richtige Phenolphthaleinkurve für niedrige Salzgehalte etwa 0.02 p_H -Einheiten niedriger liegt als PALITZSCH' und meine. Man könnte vielleicht einwenden, dass die älteren Korrekturen insofern richtigere Resultate ergeben, als sie unter gerade den Bedingungen erhalten sind, bei welchen die praktische p_H -Bestimmung stattfindet. Hierbei ist aber der schon berührte Umstand zu beachten, dass bei der Untersuchung natürlichen Wassers keineswegs immer CO_2 -Aufnahme zu befürchten ist, sondern im Gegenteil oft, besonders, wenn es sich um Tiefwasserproben handelt, CO_2 -Abgabe als Fehlerquelle auftreten kann.

2. **Phenolrot.** Für die Salzfehlerbestimmungen des Phenolrots wurden dieselben oben erwähnten Meerwasserproben verwendet, die 1927 zur elektrometrischen Feststellung der Salzkorrektur von Naphtolphthalein dienten. Da letztere mit genügender Genauigkeit festgestellt war, wurde keine erneuerte elektrometrische Messungs-

reihe in Gang gesetzt, sondern die Salzkorrektur durch Vergleich der spektrophotometrischen p_H -Bestimmungen mit Phenolrot und Naphtholphtalein gefunden. Es wurde also eine Borax-Borsäure Pufferreihe mit beiden Indikatoren gemessen, Phenolrot bei der Wellenlänge $551 \mu\mu$, Naphtholphtalein bei $660 \mu\mu$, sodann die Meerwasserproben unter den oben angeführten Vorsichtsmassregeln mit beiden Indikato-

Tabelle 6.

Naphtholphtalein 0.008 g/l		Phenolrot 0.008 g/l	
p_H	$\varepsilon - \varepsilon_0$	p_H	$\varepsilon - \varepsilon_0$
6.80	0.0106	6.80	0.1390
7.00	0.0269	7.15	0.2757
7.30	0.0598	7.15	0.2778
7.60	0.1200	7.45	0.4515
7.75	0.1510	7.60	0.5597
7.90	0.1927	7.75	0.6937
8.05	0.2292	8.05	0.920
—	—	8.20	1.030

Tabelle 7.

S ‰	Naphtholphtalein			Phenolrot		
	$\varepsilon - \varepsilon_0$ 660 $\mu\mu$	p_H		$\varepsilon - \varepsilon_0$ 551 $\mu\mu$	p_H unkorr.	Salz- korr.
		unkorr.	korr.			
35.0	0.118	7.60	7.40	0.663	7.715	—0.315
	0.130	7.65	7.45	0.679	7.74	—0.29
	0.185	7.87	7.67	0.852	7.96	—0.29
	0.121	7.61	7.41	0.669	7.73	—0.32
	0.140	7.695	7.495	0.746	7.82	—0.352
14.6	0.121	7.61	7.42	0.619	7.67	—0.25
	0.172	7.82	7.63	0.794	7.88	—0.25
	0.173	7.83	7.64	0.800	7.89	—0.25
	0.144	7.71	7.52	0.696	7.76	—0.24
9.2	0.118	7.60	7.44	0.594	7.64	—0.20
	0.181	7.855	7.695	0.790	7.88	—0.185
6.0	0.138	7.69	7.57	0.652	7.71	—0.14
	0.157	7.765	7.65	0.684	7.75	—0.10
	0.153	7.75	7.63	0.685	7.75	—0.12
3.5	0.133	7.66	7.59	0.618	7.67	—0.08
	0.122	7.615	7.54	0.572	7.61	—0.07
	0.180	7.85	7.78	0.787	7.875	—0.095
1.8	0.102	7.515	7.495	0.507	7.53	—0.03
	0.0775	7.41	7.39	0.433	7.43	—0.04
	0.211	7.97	7.95	0.867	7.98	—0.03
	0.174	7.83	7.81	0.760	7.84	—0.03
0.2	0.106	7.54	7.63	0.503	7.52	+0.11
	0.199	7.92	8.01	0.828	7.93	+0.08
	0.140	7.695	7.785	0.623	7.675	—0.11

ren untersucht und p_H beiden Kurven graphisch entnommen. Nach Anbringung der für Naphtolphtalein schon bekannten Korrektur wurde der Salzfehler als Differenz des p_H -Wertes aus der Phenolrotkurve und des korrigierten Naphtolphtaleinwertes gefunden. Die Tabelle 6 enthält die $\varepsilon-\varepsilon_0$ -Werte der Pufferlösungen, mit den erwähnten Indikatoren. Die Tabelle 7 enthält die Meerwassermessungen mit Angabe des Salzgehaltes und der $\varepsilon-\varepsilon_0$ -Werte beider Indikatoren, für Naphtolphtalein des graphisch interpolierten unkorrigierten sowie des aus der Kurve (Fig. 2) zu erhaltenden korrigierten p_H -Wertes und für Phenolrot des graphisch entnommenen p_H -Wertes und der Salzkorrektur (p_H korr. (Naphtolpht) minus p_H unkor. (Phenolr)). Fig. 5 (Seite 18) zeigt die Abhängigkeit des Salzfehlers vom Salzgehalte graphisch.

IV. Kolorimetrierung unter Vermeidung des Kohlensäurefehlers.

Die oben angeführten Versuche haben zu einem praktischen Verfahren der p_{H} -Bestimmung auf länger dauernden Fahrten geführt, welches seit zwei Jahren bei den Terminfahrten des Instituts für Meeresforschung in Finnland angewandt wird. Es werden vor der Fahrt Dauerlösungen aus Borax-Borsäurepuffer und Phenolrot dargestellt, welcher letztere Indikator wie erwähnt für das Ostseebecken zweckmässiger als das für Ozeanwasser angewandte Chresolrot ist. Es wurden grössere Rohre als bisher bräuchlich genommen, nämlich von ungefähr $2\frac{1}{2}$ cm Durchmesser und 18 cm Höhe. Sie wurden gefüllt mit 50 cm^3 Puffer + 1 cm^3 Indikator (0.4 gr/l, zubereitet nach CLARK, und mit paraffinierten Stopfen verschlossen, aufmontiert auf einem Holzbrett mit weissem Papier als Hintergrund, mit so grossen Abständen voneinander, dass das Untersuchungsrohr zwischen zwei Rohren passte. Die Farbenvergleiche geschieht also bei seitlich auffallendem Licht.¹⁾ Nachts wurde bei künstlichem Lichte einer Philips »Tageslichtlampe« beleuchtet. Wie oben erwähnt, erwiesen sich 2 Serien als nötig, eine saurere von 6.80 bis 7.90, und eine alkalischere von 7.75 bis 8.35, wo dem Phenolrot noch Bromthymolblau in oben (Seite 8) angeführten Proportionen zugemischt war. Die Lösungen wurden für Intervalle von 0.15 p_{H} -Einheiten hergestellt. Dieses Intervall ist grösser als man bei Ozeanwassermessungen benutzt, entsprechend den im Ostseebecken herrschenden viel grösseren p_{H} -Bereich. Auch mit diesem Intervall waren für die Terminfahrten wenigstens 14 Rohre nötig, wogegen im Ozean bei halb so grossen Intervallen nicht mehr als die halbe Anzahl nötig ist.

Da das Ostseewasser in der Tiefe oft stark kohlensäureübersättigt ist, war es nötig ein Verfahren ausfindig zu machen um Kohlensäureabgabe zu vermeiden. Die Wasserprobe wurde dann in einem Rohre von denselben Dimensionen wie die Pufferrohre aufgenommen (Fig. 6), das oben mit einem eingeschlifften

¹⁾ Durch Ersetzung des Holzbrettes mit einer Milchglasscheibe sowie Befestigung der Rohre an ihrem oberen Ende auf einer schmalen Holzleiste, kann auch bei durchfallendem Licht beobachtet werden.

Glasstopfen, unten mit einem grossen Glashahn versehen war, in dem eine Tasche (A) eingebohrt war. Das Volumen der Tasche war ausgemessen zu genau $\frac{1}{50}$ des Volumens des Rohres bei aufgesetztem Glasstopfen. Zur Füllung mit Wasser wurde zunächst die Tasche A nach unten gedreht und der Glasstopfen mit einem doppelt durchbohrten, über das Rohr fassenden Gummistopfen ersetzt. Das Wasser wurde direkt aus dem Wasserschöpfer durch das durch die eine Bohrung des Stopfens ragende lange Rohr hinein und durch das durch die andere Bohrung gehende kurze Rohr hinausgelassen. Nachdem ungefähr zwei Gefässvolumina durchgelaufen waren, wurde der Gummistopfen abgenommen, der Glasstopfen aufgesetzt — möglichst unter Vermeiden von Luftblasen, — das Rohr umgedreht, die Tasche A mit Indikator im kleinen Überschuss gefüllt, die Tasche A umgedreht und das Rohr einige Sekunden heftig geschüttelt, bis sich der Indikator gleichmässig verteilt hatte. Dass die automatische Abmessung des Indikators in dieser Weise genügend genau war (der Überschuss floss ab), wurde durch eine Anzahl Abwägungen bestätigt. Das Rohr wurde nun unmittelbar zur Kolorimetrierung zwischen die Pufferrohre gestellt. Um Störungen infolge der verschiedenen Gestaltung des oberen und unteren Teiles des Rohres zu vermeiden, wurden sowohl der obere als der untere Teil der ganzen Serie mit einer weissen Scheibe verdeckt, so dass nur der mittlere Teil der Rohre sichtbar war. Entsprechend den zwei Pufferserien mussten auch stets zwei Messrohre bereit gehalten werden. Ein Ein- oder Austreten von Kohlensäure ist bei diesem Verfahren so gut wie ausgeschlossen. Die Rohrvolumina wurden gross gewählt, gerade um die Abmessung des Indikators genau zu erhalten, wodurch allerdings die Ungelegenheit einer mehr Raum beanspruchenden Apparatur entsteht, was im Schiffslaboratorium auch zu beachten ist. Indessen kann das Indikator-Puffergestell auch bequem an die Wand gehängt werden. Für das verhältnismässig gut gepufferte Ozeanwasser ist dieses etwas umständlichere Verfahren wohl meist überflüssig. Man kann sich dort ebensogut z. B. mit der bedeutend weniger Raum nehmenden und handlichen Anordnung von OSCAR SUND ¹⁾ begnügen.

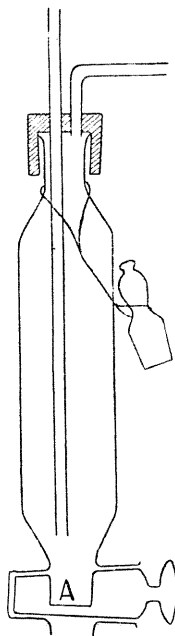


Fig. 6.

¹⁾ OSCAR SUND: A new colour comparator; Conseil permanent international pour l'exploration de la mer; Journal du conseil Vol. III N:o 1. 1928. S. 102.

V. Die Salzkorrektion bezogen auf salzfreie Lösungen.

Die obigen Salzkorrektionskurven des Naphtolphtaleins in Borax- und Phosphatpuffer sind von einander unabhängig ausschliesslich mit Rücksicht auf möglichst nahen Anschluss an die Messergebnisse gezeichnet. Der Vergleich mit einander erwies, dass sie, wenn man vom verschiedenen Nullpunkte absieht, der Gestalt nach, wie es theoretisch auch verlangt werden muss, so gut wie vollkommen kongruent sind. Es wurde nun durch Parallelverschiebung der bzw. Abscissenachsen eine neue für beide gemeinsame Kurve (Fig. 7) mit gemeinsamen Anfangspunkt entworfen. Die hierzu nötige Ausgleichung der Kurven betrug in keinem Punkt mehr als 0.01 p_H -Einheiten. Die Parallelverschiebung betrug für Boraxpuffer 0.12 und für Phosphat 0.185 p_H -Einheiten. In der Figur sind auch die ursprünglichen Nulllagen eingezeichnet, d. h. die Horizontalen, wo die Korrekturen bei Anwendung der bzw. beiden Puffer Null ist. Der Salzgehalt ist ausser in Promille auch in mittleren Äquivalentkonzentrationen angegeben (gestrichelte Vertikale).

Die Bedeutung des so erhaltenen neuen Nullpunktes ist nun die, dass man, ausgehend von demselben, diejenige Salzkorrektion findet, welche anzubringen wäre, wenn man p_H kolorimetrisch mit Testlösungen messen würde, die vollständig salzfrei sind. Dieser Fall ist ja realiter vorhanden, wenn man p_H z. B. im Keilapparat bestimmt, der ja den Indikator in praktisch salzfreier saurer oder alkalischer Lösung enthält.¹⁾ Für Naphtolphtalein ist zwar der schon erwähnte Umstand zu bemerken, dass dieser Indikator nicht gut ohne Testlösungen benutzt werden kann. Das Prinzip ist aber dasselbe auch für alle anderen Indikatoren. In derselben Fig. 7 ist demnach auch die mit 0.14 p_H -Einheiten parallel verschobene Salzkorrektionskurve für Borax-Puffer und Phenolrot eingezeichnet.

¹⁾ Im übrigen übt ein Neutralsalzzusatz keinen optischen Einfluss auf den vollständig ionisierten oder den vollständig unionisierten, sondern nur auf den teilweise ionisierten Indikator aus.

Bei Benutzung eines Keilapparates und diesem Indikator wären also bei der p_H -Messung z. B. eines Wassers von 35 ‰ Salzgehalt vom abgelesenen p_H -Werte 0.45 Einheiten abzuziehen, und bei Anwendung von Boraxpuffern 0.14 Einheiten weniger, d. h. 0.31 Einheiten, dieses unter Voraussetzung, dass der Keilapparat so geeicht wäre, dass der Mittelpunkt des Keiles, wo die alkalische und saure Schicht gleich dick sind, den p_H -Wert des Halbwertpunktes, numerisch identisch mit der Dissoziationskonstante in unendlich verdünnter Lösung, trägt. Indessen sind die im Handel vorkommenden Keilapparate wohl nicht so geeicht, sondern bezieht sich die Skala derselben auf eine aus Messungen an Pufferlösungen berechnete reduzierte Dissoziationskonstante, wonach richtige Werte erhalten werden, nur wenn zufällig der Neutralsalzeinfluss des Puffers und der Untersuchungslösung gleich gross sind. Für technische Zwecke, wo man vom Salzfehler absehen kann, ist es wohl meist zweckmässiger die auf einen Puffer bezogene Konstante zu benutzen, als die auf salzfreie Lösung, weil man es in den meisten Fällen doch mit salzhaltigen Lösungen zu tun hat. (Näheres hierüber im folgenden Abschnitt). Bei der p_H -Bestimmung aber z. B. von praktisch salzfreiem Süsswasser wird man mit dieser Eichung stets einen systematischen Fehler erhalten.

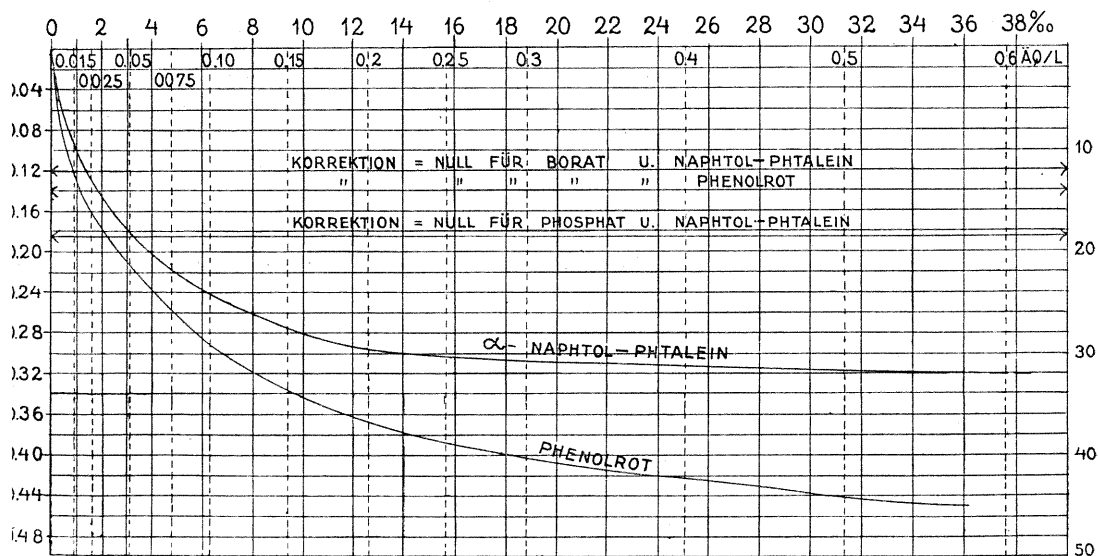


Fig. 7.

VI. Beziehung des Salzfehlers zur Ionenaktivität.

Die durch erwähnte Horizontalverschiebung der Abscissenachse erhaltenen, auf »unendlich verdünnte« Testlösungen als Normale bezogene Salzkorrekturen haben ein gewisses theoretisches Interesse, weil sie in engster Beziehung zum Begriff der Ionenaktivität des Indikators stehen, weshalb eine kurze Erörterung der Neutralsalzwirkung vom Standpunkte der Ionenaktivitätshypothese zur weiteren Klärung der Frage dienlich sein kann. Wir halten uns an die Darstellungsweise von BJERRUM¹⁾ und MICHAELIS²⁾ und gehen von der OSTWALDSchen Anschauung aus, dass die Indikatoren schwache Säuren oder Basen sind, die in undissoziiertem Zustande eine Farbe, in ionisiertem Zustande, zufolge molekularer Umlagerung eine andere Farbe besitzen.

Die hier untersuchten Indikatoren sind Säuren. Sie folgen dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[\text{H}^+]}{c} \frac{cI}{(100 - I)} = K \text{ oder logarithmiert: } p_{\text{H}} - \text{Log} \frac{I}{100 - I} = p_K \dots 1)$$

wo c die Totalkonzentration und I den in Ionen zerfallenen Anteil des Indikators, in Prozenten ausgedrückt, bedeuten. K ist die für unendlich verdünnte Lösungen gültige Dissoziationskonstante, p_K ihr negativer Logarithmus. Lösen wir den Indikator in Neutralsalz enthaltendem Wasser auf, so ändert sich die Farbe des Indikators bei Aciditätsverschiebung von p_{H} auch jetzt dem Massenwirkungsgesetz gemäss, aber wir bekommen einen anderen Wert für die Konstante. Für diese Verschiebung liefert die elektrostatische oder Ionenaktivitätstheorie folgende Erklärung: Die elektrostatischen Kräfte der vorhandenen Ionen verhindern einen Teil der Ionen bzw. Molekülen an der Teilnahme an der Reaktion. In die Massenwirkungsgleichung mit unveränderter Konstante ist aber nur der tatsächlich beteiligte

¹⁾ NIELS BJERRUM og J. K. GJALDBAEK: Undersøgelser over de faktorer som bestemmer jordbundens reaktion. Den kongelige veterinaer- og landbohøjskoles aarsskrift 1919 p. 48.

NIELS BJERRUM: On the activity-coefficient for ions; Meddelanden fr. K. Vetenskapsakademins Nobelinstitut Bd. 5 N:o 16 1919.

²⁾ L. MICHAELIS: Die Wasserstoffionenkonzentration. 2. Aufl. Berlin 1922. S. 108—112.

Anteil derselben einzusetzen, welchem Rechnung getragen wird durch Multiplikation der totalen Konzentration mit dem Aktivitätsfaktor oder Aktivitätskoeffizienten f , der diesen Anteil im Bruchteil von eins darstellt. Die aktive Konzentration der Wasserstoffionen wird durch die elektrometrische Messung direkt erhalten, ist also $= p_H$, jedoch mit einer kleinen Korrektur, die indessen in der folgenden Entwicklung durch Elimination verschwinden würde und also hier nicht in Betracht gezogen zu werden braucht.

Denken wir uns nun zwei Lösungen, versehen mit gleicher Menge Indikator, und von *gleicher Farbe*, die eine salzfrei und die andere Elektrolyte enthaltend, so bekommen wir, ausgehend von der Tatsache, dass die Farbstärke der Indikator Komponenten der *totalen* Konzentration derselben und *nicht* den *Aktivitäten* proportional ist, für die salzhaltige Indikatorlösung somit einen anderen Wert für die Aktivitätskonstante:

$$p_{H_1} - \text{Log} \frac{I}{100 - I} = p_{K_1} \dots\dots\dots 2)$$

Wir können jedoch auch die ursprüngliche Konstante benutzen, wenn wir die ursprünglichen Aktivitäten einsetzen, die wir in der salzhaltigen Lösung durch Anwendung der Aktivitätskoeffizienten erhalten:

$$p_{H_1} - \text{Log} \frac{I f_I}{(100 - I) f_{100 - I}} = p_K \dots\dots\dots 3)$$

f_I und $f_{100 - I}$ sind die Aktivitätskoeffizienten des Indikatorions bzw. der undissoziierten Indikatorsäure. $f_{100 - I}$ kann gemäss den Darlegungen u. a. von BJERRUM bei nicht sehr konzentrierten Lösungen gleich eins gesetzt werden. Da $f_I < 1$ ist, zeigt der Vergleich von 1) und 3), dass von zwei Indikatorlösungen mit gleicher Farbe (also scheinbar gleich alkalisch) die mit höherem Salzgehalt alkalischer ist, oder dass bei gleicher Alkalität der Indikator der salzreicheren Lösung stärker dissoziiert ist, also alkalischer aussieht. Durch Subtraktion der Gl. 1) und 3) sowie 2) und 3) erhalten wir:

$$p_H - p_{H_1} = -\text{Log} f_I = p_K - p_{K_1} \dots\dots\dots 4)$$

$$\frac{[H]}{[H_1]} = f_I = \frac{K}{K_1} \dots\dots\dots 5)$$

Bei gleicher Indikatorfärbung wird also durch das Salz der Wert der Dissoziationskonstanten um einen der H-Veränderung proportionalen Betrag verschoben und der Aktivitätsfaktor f_I des Indikatorions ist numerisch gleich dem Verhältnis der bzw. H-Konzentrationen und Dissoziationskonstanten in den beiden Lösungen.

Bei spektrophotometrischer H^+ -Messung wird die Lichtabsorption zweckmässigst bei der Wellenlänge der maximalen Absorption des Indikatorions gemessen. Die Extinktion ist dann in den meisten

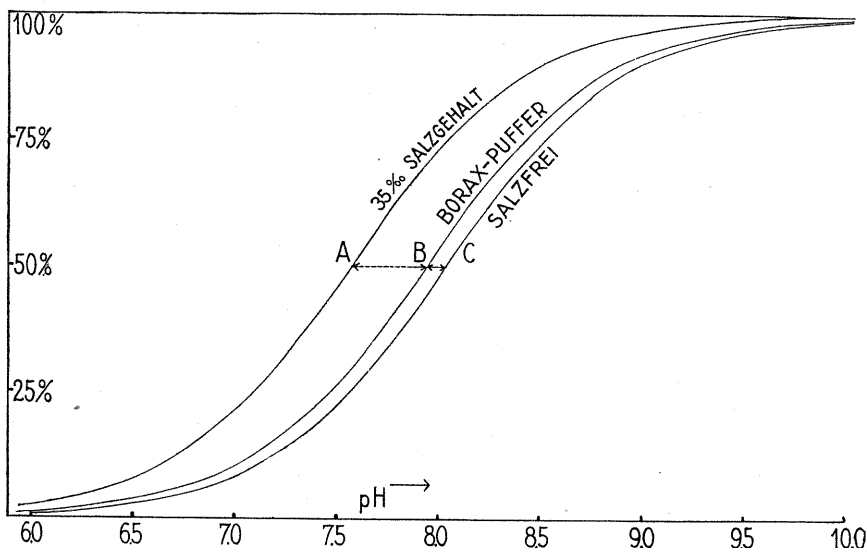


Fig. 8.

Fällen, nämlich dann, wenn der undissoziierte Stoff bei dieser Wellenlänge gar keine Absorption besitzt, genau proportional der Konzentration des Indikatorions und für die Abhängigkeit der Extinktion von p_H bekommen wir eine Kurve von genau derselben Gestaltung wie die theoretische Dissoziations- oder Umsatzkurve, welche dann zur Berechnung von p_K des Indikators benutzt werden kann. In dieser Weise wurde von mir in einer früheren Arbeit ¹⁾ die reduzierte Konstante einiger Indikatoren bestimmt. Hier sei die theoretische Umsatzkurve für Phenolrot angeführt, berechnet aus der experimentell festgestellten reduzierten Dissoziationskonstante $p_{K \text{ Borax}} = 7.90$, des Indikators in Borax-Borsäure-Pufferlösung (Fig. 8, mittlere Kurve). Die Kurve rechts ist die Dissoziationskurve des Indikators in salzfreier Lösung und die links in 35 % Meerwasser. Die Dissoziationskonstante der ersteren hat gemäss den oben angeführten Messungen 0.14 p_K -Einheiten höheren Wert als die in der Boraxlösung, also $p_{K_{0\%}} = 8.04$ und die letztere ist 0.31-Einheiten kleiner, $p_{K_{35\%}} = 7.59$. Aus der Gl. 4) finden wir nun die Beziehung der

¹⁾ Vergl. K. BUCH: Spektrophotometrische Untersuchungen etc. loc. cit.

Salzkorrektion zum Aktivitätskoeffizienten, indem nämlich die Salzkorrektion des 35 ‰-Wassers bezogen auf 0 ‰¹⁾ $= -0.45 = p_{K_0} - p_{K_{35}} = -f_{I_{35}}$.

Also bei spektrophotometrischer p_H -Messung mit einem Farbindikator einer salzhaltigen Lösung, bezogen auf eine *salzfreie* Farbenskala desselben Indikators, ist der *Salzfehler* oder die *Salzkorrektion numerisch gleich dem Logarithmus des Ionenaktivitätskoeffizienten des Indikators in der Salzlösung*.

Da die spektrophotometrischen und gewöhnlichen kolorimetrischen Messungen identische Resultate aufweisen, gilt dies also auch für *kolorimetrische* p_H -Bestimmung. Gewöhnlich wird aber p_H kolorimetrisch nicht mit einer salzfreien, sondern mit einer Pufferskala bestimmt. Im obigen Beispiel gibt die Horizontalverschiebung der Pufferkurve um 0.14 Einheiten (Strecke BC Fig. 8) die *Salzkorrektion in der Pufferlösung*, bezogen auf eine *salzfreie* Lösung an:

$$-0.14 = p_{K_0} - p_{K_{Puffer}} = -f_{I_{Puffer}}$$

Abzug dieser Gleichung von der vorigen gibt die *Salzkorrektion in der Lösung* bei optischem Vergleich, bezogen auf den *Puffer* (Strecke AB)

$$-0.45 + 0.14 = -0.31 = p_{K_{Puffer}} - p_{K_{35}}$$

oder in allgemeiner Form und unter Anwendung der Dissoziationskonstante und Aktivitätskoeffizienten selber statt deren Logarithmen:

$$\frac{f_{Salz}}{f_{Puffer}} = \frac{K_{Salz}}{K_{Puffer}} = \text{Num. Log. der Salzkorrektion.}$$

Der Salzfehler bei H^+ -Messung mit Indikatoren und Puffern ist also *gleich dem Verhältnis der reduzierten Dissoziationskonstanten oder dem der Aktivitätskoeffizienten des Indikators in der Salz- und der Pufferlösung*.

Die in angegebener Weise experimentell bestimmten Salzkorrekturen ermöglichen also auch die Feststellung der Aktivitätskoeffizienten des Indikators in einer Salzlösung.

Die in der Salzkorrektionskurve (Fig. 7) angegebenen Äquivalentkonzentrationen sind erhalten durch Division mit dem mittleren Äquivalentgewicht des Meersalzes 62.7. Da das Meersalz zum überwiegenden Teile als aus NaCl bestehend betrachtet werden kann — übrige Salze betragen weniger als 10 % des Gesamtgehaltes — dürfte die Kurve auch annähernd die Abhängigkeit des Aktivitäts-

¹⁾ Die Strecke AC Fig 8, Vergl. auch Fig. 7.

koeffizienten von der NaCl-Konzentration angeben. Aus dem Kurvenverlauf theoretische Schlüsse über die nähere Beschaffenheit dieser Abhängigkeit zu ziehen, erscheint jedoch nicht möglich.

Es wurde erwähnt, dass die experimentelle optische und die theoretische Dissoziationskurve des Indikators übereinstimmen. Diese Übereinstimmung trifft jedoch nicht mehr genau an den stark gekrümmten Endteilen der Kurven zu. Die theoriegemässe Gestaltung besagt, dass die Salzkorrektur unabhängig vom p_H der Lösung ist. An den Grenzgebieten des Anwendungsbereiches des Indikators wird dieses also nicht streng gültig sein. Es ist also, wie auch gebräuchlich, vorsichtiger den Indikator nur im p_H -Bereich des mehr geradlinigen Teiles der Kurve zu benutzen. Aus der theoriegemässen Gestaltung geht auch die bekannte Tatsache hervor, dass der Indikator in der Mitte der Kurve am empfindlichsten ist, d. h. dass eine gewisse p_H -Verschiebung hier den grössten optischen Effekt hat. Da die Neutralsalzbeeinflussung sich naturgemäss in derselben Weise äussert, muss man sich der Vortäuschung eines von der Salzgehaltbeeinflussung herrührenden grösseren Effektes in der Mitte, also von der Annahme einer Abhängigkeit der letzteren von p_H hüten. Es ist der Kurvenverlauf also die Umwandlung des Indikators gemäss dem Massenwirkungsgesetz der diesen Effekt hervorbringt. Der Salzgehalt verschiebt, wie MICHAELIS auch hervorgehoben hat, nur die Kurve nach links mit gleichen Horizontalabständen bei allen p_H , jedoch mit der oben erwähnten Einschränkung in den Randgebieten. In vollständig alkalischer oder saurer Lösung kann natürlich das Salz keinen Einfluss haben.

Preis: Fmk 25:—